

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-341479

(43)Date of publication of application : 02.12.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/11
G03F 7/004
G03F 7/075
H01L 21/027

(21)Application number : 2003-396335

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 26.11.2003

(72)Inventor : HIRAYAMA HIROSHI
YAMADA TOMOTAKA
KAWANA DAISUKE
TAMURA KOKI
SATO KAZUFUMI

(30)Priority

Priority number : 2002382898
2003116164

Priority date : 02.12.2002
21.04.2003

Priority country : JP
JP

(54) COMPOSITION FOR FORMING ANTIREFLECTION FILM AND LADDER SILICONE COPOLYMER TO BE USED THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for forming an antireflection film which is soluble in an organic solvent, which can be easily applied by a general spin coating method, which has high storage stability and which can be controlled for the antireflection ability by introducing a chromophore which absorbs radiation.

SOLUTION: The composition for forming an antireflection film is prepared by dissolving the following components in an organic solvent. They are: (A) a ladder silicone copolymer comprising (a1) 10 to 90 mol% of a (hydroxyphenylalkyl)silsesquioxane unit, (a2) 0 to 50 mol% of an (alkoxyphenylalkyl)silsesquioxane unit and (a3) 10 to 90 mol% of an alkyl or phenylsilsesquioxane unit; (B) an acid generating agent which generates an acid by heat or light; and (C) a crosslinking agent. From the above composition, an antireflection film having 0.002 to 0.95 optical parameter (k-value) for ArF laser light can be obtained.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-341479

(P2004-341479A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
G03F 7/11	G03F 7/11 503	2H025
G03F 7/004	G03F 7/004 501	5F046
G03F 7/075	G03F 7/075 521	
H01L 21/027	H01L 21/30 574	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2003-396335 (P2003-396335)	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成15年11月26日(2003.11.26)		東京応化工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-382898 (P2002-382898)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(32) 優先日	平成14年12月2日(2002.12.2)	(74) 代理人	100071825
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 阿形 明
(31) 優先権主張番号	特願2003-116164 (P2003-116164)	(74) 代理人	100095153
(32) 優先日	平成15年4月21日(2003.4.21)		弁理士 水口 崇敏
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	平山 拓
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	山田 知孝
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜形成用組成物及びそれに用いるラダー型シリコン共重合体

(57) 【要約】

【課題】 有機溶剤に可溶で慣用のスピンコーティング法により簡単に塗布することができ、保存安定性がよく、しかも放射線を吸収する発色団を導入することにより、その反射防止能力の調整が可能な反射防止膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 (A) (a₁) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位10～90モル%、(a₂) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位0～50モル%及び(a₃) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位10～90モル%からなるラダー型シリコン共重合体、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び(C) 架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつA r F レーザーに対する光学パラメーター(k 値)が0.002～0.95の範囲の反射防止膜を形成しうる反射防止膜形成用組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (a_1) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 10～90 モル%、(a_2) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 0～50 モル% 及び (a_3) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位 10～90 モル% からなるラダー型シリコン共重合体、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び (C) 架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつ ArF レーザーに対する光学パラメーター (k 値) が 0.002～0.95 の範囲の反射防止膜を形成しうることを特徴とする反射防止膜形成用組成物。

【請求項 2】

(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分に加えて、さらに (D) 線状ポリマーを含有する請求項 1 記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項 3】

前記 (D) 線状ポリマーが、少なくとも水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル単位を含むポリマーである請求項 2 記載の反射防止膜形成用組成物。

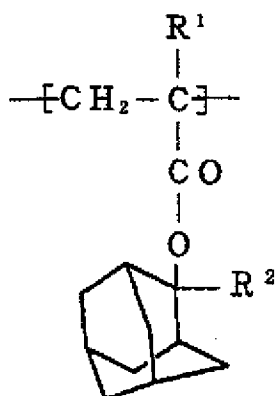
【請求項 4】

前記 (D) 線状ポリマーが、少なくとも水酸基含有脂肪族多環式基を有する (メタ) アクリル酸エステル単位を含むポリマーである請求項 3 記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項 5】

前記 (D) 線状ポリマーが、(d_1) 一般式

【化 1】



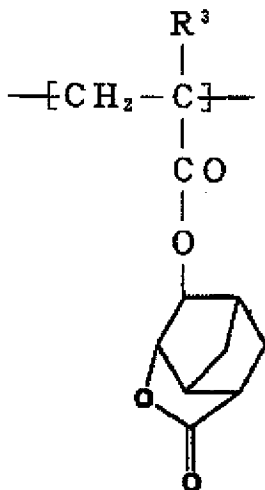
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は低級アルキル基である) で表わされる構成単位 10～60 モル%、(d_2) 一般式

10

20

30

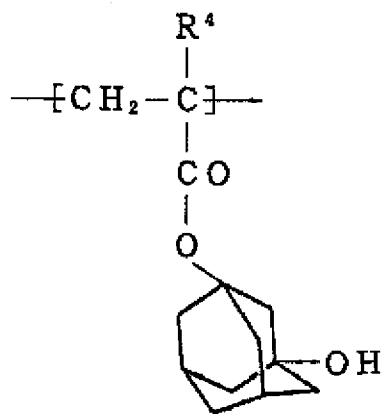
【化 2】



10

(式中の R^3 は水素原子又はメチル基である)
 で表わされる構成単位 30～80 モル%、及び (d₃) 一般式

【化 3】



20

30

(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基である)
 で表わされる構成単位 10～50 モル%からなる線状共重合体である請求項 3 記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項 6】

(ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及びアルキルシルセスキオキサン単位を含むラダー型シリコーン共重合体。

【請求項 7】

(ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位とアルキルシルセスキオキサン単位との含有割合がモル比で 10：90 ないし 90：10 である請求項 6 記載のラダー型シリコーン共重合体。

40

【請求項 8】

質量平均分子量が 1500～30000 である請求項 6 又は 7 記載のラダー型シリコーン共重合体。

【請求項 9】

分子量の分散度が 1.0～5.0 の範囲である請求項 6 ないし 8 のいずれかに記載のラダー型シリコーン共重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、リソグラフィ工程により半導体デバイスを製造する場合に用いるレジスト材料において、下地基材とレジスト膜との間に設けるための反射防止膜形成用組成物及びそれに用いられるラダー型シリコン共重合体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子の微細化が進むとともに、その製造に用いられるリソグラフィ工程についてよりいっそうの微細化が求められるようになってきている。そして、一般に半導体製造に際しては、シリコンウエーハ、シリコン酸化膜、層間絶縁膜などの基材の上に、リソグラフィ技術を用いてレジストパターンを形成し、これをマスクとして基材をエッチングすることが行われているが、微細化のためにはレジストについて、微細なパターンを解像しつつ、しかも高い精度でのレジストパターン線幅の制御の実現が必要とされる。

10

【0003】

ところで、このことを実現しようとするれば、パターン形成の際にレジストに照射される放射線における、レジスト膜と下地基材との境界で起こる反射が重大な意味をもってくる。すなわち、レジスト膜と下地基材間で放射線の反射が起ると、レジスト中での放射線強度が変化する結果、レジストパターンの線幅が変動し、正確なパターンが得られなくなる。

【0004】

このような障害を抑制するために、レジストと下地基材との間に反射防止膜や保護膜などの被膜を設けることが行われているが、これらの被膜を構成する材料のエッチング速度は、レジストのそれと近似しているため、レジストパターンを転写するときに障害となる上に、これらの被膜を除去する際にレジストパターンの膜減りや形状が劣化するなどのトラブルを生じ、基材の加工精度を低下させるという欠点を伴う。

20

【0005】

また、十分なエッチング耐性を確保するためにレジスト膜の膜厚を大きくすることも行われているが、この膜厚をあまり大きくすると、レジストパターンの線幅とレジスト膜の厚さとのアスペクト比が高くなり、現像工程においてレジストパターン特にアイソレートパターンのパターン倒れや、露光工程におけるレジストの解像力低下を生じるという欠点がある。

【0006】

そのほか、レジスト膜と被膜すなわち下層有機層との間に、中間層を設ける三層レジストプロセスも行われており、この中間層については、その上で再現性のよいレジストパターンを良好な形態で形成させること、プラズマエッチングに対して高い耐性を有するとともに、下層有機層との間に高いプラズマエッチング選択性を有していること、アルカリ現像液に対し耐性を有することなどの特性が要求されることから、この要求を満たすため、これまでもいくつかの材料が提案されている。

30

【0007】

例えば、無機系又は有機系シラン化合物の加水分解物及び／又は縮合物からなる中間層を設けることが提案されているが（特許文献1参照）、この中間層は、シラン化合物を含む塗布液を用いる関係上、成膜の際には、慣用のスピンコーティング法を用いることができず、専用のコータートラックを用いなければならない上に、縮合反応の際に生じる副生成物を除去するために、300℃以上という高温での焼成を必要とし、また放射線に対する発色団を安定に導入することができないため、反射防止能力の付与がむずかしいなどの欠点を有している。

40

【0008】

また、誘電体層状に、周期表ⅡⅡa、Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa、ⅦⅡa、ⅦⅢ、Ⅱb、Ⅲb、Ⅳb又はⅤb族の中から選ばれた無機元素を含む有機反射防止ハードマスクも提案されているが（特許文献2参照）、このものも放射線に対する発色団の安定な導入ができないため、ケースバイケースにおいて必要な反射防止能力の調整ができないという欠点がある。

50

【0009】

【特許文献1】特開2002-40668号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献2】特開2001-53068号公報（特許請求の範囲等）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、有機溶剤に可溶で慣用のスピニング法により簡単に塗布することができ、保存安定性がよく、しかも放射線を吸収する発色団を導入することにより、その反射防止能力の調整が可能な反射防止膜形成用組成物及びそれに用いられるラダー型シリコーン共重合体を提供することを目的としてなされたものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、レジスト膜と下地基材の間に設けることにより効率よく反射防止を行う中間層、いわゆる三層レジストプロセスのハードマスク材料について種々研究を重ねた結果、特定の組成をもつラダー型シリコーン共重合体と酸発生剤と架橋剤を含む組成物が有機溶剤に可溶で、慣用のスピニング法により簡単に塗布することができ、かつ放射線を吸収する発色団の導入が容易で、適当に調整された反射防止能力をもつ安定な反射防止膜を形成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0012】

すなわち、本発明は、(A) (a_1) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位10～90モル%、(a_2) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位0～50モル%及び(a_3) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位10～90モル%からなるラダー型シリコーン共重合体、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び(C) 架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつA r Fレーザーに対する光学パラメーター(k値)が0.002～0.95の範囲の反射防止膜を形成しうることを特徴とする反射防止膜形成用組成物を提供するものである。

20

また、本発明は、そのような反射防止膜形成用組成物に用いられる(ヒドロキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位及びアルキルシルセスキオキサン単位を含む新規なラダー型シリコーン共重合体を提供するものである。

【0013】

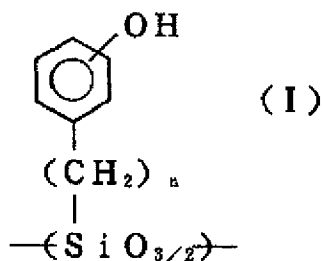
30

本発明の反射防止膜形成用組成物は、(A) ラダー型シリコーン共重合体と、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤と(C) 架橋剤とを必須成分として含有するものである。

【0014】

そして、(A) 成分のラダー型シリコーン共重合体としては、(a_1) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち、一般式

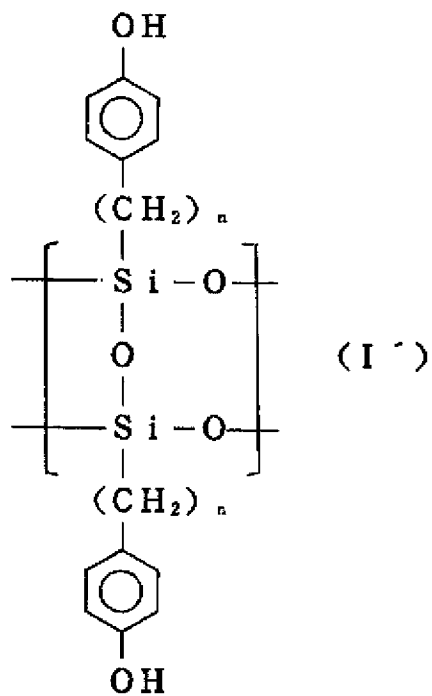
【化1】



40

又は

【化 2】

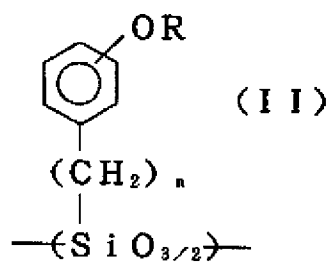


10

20

(式中の n は 1 ~ 3 の整数である)
 で表わされる構成単位 10 ~ 90 モル%と、 (a_2) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち一般式

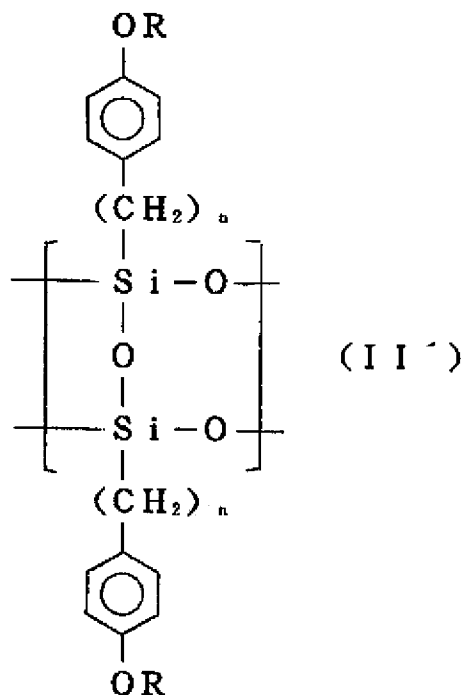
【化 3】



30

又は

【化 4】



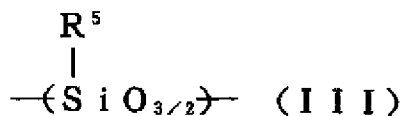
10

20

(式中の R は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は枝分れ状低級アルキル基、n は 1 ～ 3 の整数である)

で表わされる構成単位 0 ～ 50 モル%と、(a₃) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位、すなわち式

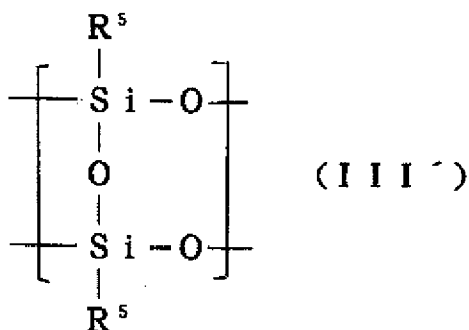
【化 5】



30

又は

【化 6】



40

(式中の R⁵ は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状又は炭素数 2 ～ 20 の枝分かれ状又は炭素数 5 ～ 20 の脂環状又は単環又は多環式アルキル基又はフェニル基である)

で表わされる構成単位 10 ～ 90 モル%からなるラダー型シリコン共重合体を用いることが必要である。上記一般式 (II) 又は (II') 中の R としては、メチル基が最も好ましい。この一般式 (III) 又は (III') 中の R⁵ としては、炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基、炭素数 5 ～ 6 のシクロアルキル基又はフェニル基が光学パラメーター (k 値

50

を調整しやすいので好ましい。また、上記一般式 (I) と (I I) における -OH 基と -OR 基は、o 位、m 位及び p 位のいずれの位置に結合していてもよいが、工業的には p 位に結合しているのが好ましい。また、(a₁)、(a₂) 及び (a₃) 単位は、通常上記一般式 (I)、(I I) 及び (I I I) で表わされたり、(I[′])、(I I[′])、(I I I[′]) と表わされたりする。

このラダー型シリコン共重合体は、質量平均分子量（ポリスチレン換算）が 1500～30000 の範囲にあるものが好ましく、3000～20000 の範囲にあるものが最も好ましい。分子量の分散度は 1.0～5.0 の範囲であることが好ましく、1.2～3.0 であることが最も好ましい。

【0015】

次に、(B) 成分の熱又は光により酸を発生する酸発生剤は、通常化学増幅型レジスト組成物の成分として用いられている物質であり、本発明においては、これらの中から任意に選択して用いることができるが、特にオニウム塩、ジアゾメタン系化合物が好ましい。

【0016】

このような酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩や、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなどのジアゾメタン系化合物を挙げることができる。これらの中で特に好ましいのは、分解点 250℃以下のオニウム塩例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムの 7,7-ジメチル-ビシクロ-[2,2,1]-ヘプタン-2-オン-1-スルホン酸塩などである。

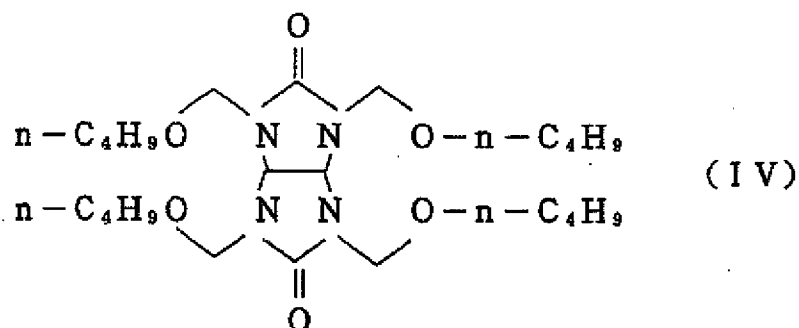
【0017】

この (B) 成分の酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2 種以上組み合わせて用いてもよい。その含有量は、前記 (A) 成分 100 質量部に対し、通常 0.5～20 質量部、好ましくは 1～10 質量部の範囲で選ばれる。この酸発生剤が 0.5 質量部未満では反射防止膜を形成しにくくなるし、20 質量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

【0018】

また、(C) 成分の架橋剤は、本発明組成物を加熱又は焼成したときに (A) 成分を架橋してハードマスク材として適切な被膜を形成しうるものであればよく、特に制限はないが、2 個以上の反応性基をもつ化合物、例えばジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、トリアクリルホルマール、グリオキサールや多価アルコールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルや、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのアミノ基の少なくとも 2 個がメチロール基又は低級アルコキシメチル基で置換されたものが好ましい。その中でも、特に式

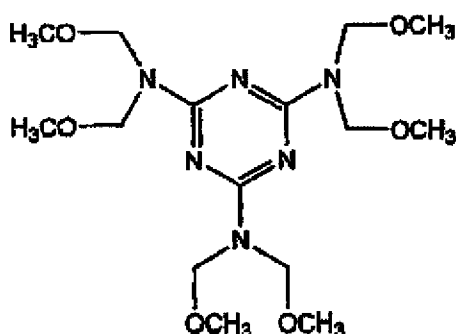
【化 7】



10

で表わされる 2, 4, 6, 8 - テトラ - n - ブトキシメチル - ビシクロ [1. 0. 1] - 2, 4, 6, 8 - テトラアザオクタン - 3, 7 - ジオンや、式

【化 8】



20

で表わされるヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。

これらの架橋剤は、(A) 100 質量部当り 1 ~ 10 質量部の範囲内で用いるのがよい。

【0019】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、上記の (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を有機溶剤に溶解して得られる溶液であるが、この際用いる有機溶剤としては、これら 3 成分の必要量を溶解しうるものの中から任意に選ぶことができるが、焼成条件を考慮すると沸点 150℃ 以上のものが好ましい。この溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチルなどのエステル類が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また 2 種以上混合して用いてもよい。

30

40

この有機溶剤は、固形分全質量に基づき 1 ~ 20 倍量、好ましくは 2 ~ 10 倍量の割合で使用される。

【0020】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、ArF レーザーすなわち波長 193 nm の光に対する光学パラメーター (k 値) が 0.002 ~ 0.95、好ましくは 0.1 ~ 0.7、さらに好ましくは 0.15 ~ 0.4 の範囲内にある反射防止膜が形成されるように調整されることが必要である。この調整は、例えば (A) 成分中の (a₂) 成分の含有割合を増減することによって行うことができる。このような範囲に調整することにより、反射防止膜の厚さを 40 ~ 200 nm にしたときに低く安定な反射率を示す。

50

【0021】

次に、本発明の反射防止膜形成用組成物には、上記の（A）成分、（B）成分及び（C）成分に加え、必要に応じさらに（D）成分として線状ポリマーを含有させることができる。

【0022】

そして、本発明組成物において、（D）成分として用いる線状ポリマーは、少なくとも水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位を構成単位として含むポリマー、すなわち水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルのホモポリマー又は水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと他の共重合可能なモノマーとのコポリマーであるのが好ましい。

【0023】

このように水酸基を含むポリマーを（D）成分として用いることにより、この水酸基が架橋助剤として高分子量化を助長し、レジスト溶剤や現像液に対する安定性が著しく向上するという効果が奏される。この効果は、特に側鎖としてアダマンチル基のような脂肪族多環式基を有する水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを用いたときに増大する。

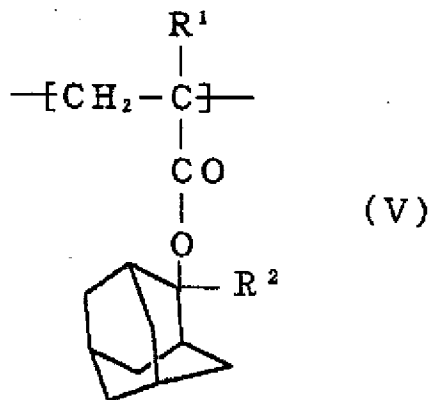
【0024】

この線状ポリマーが水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルのコポリマーの場合、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと共重合させるモノマー成分としては特に制限はなく、従来 Ar F レジストに用いられている公知のモノマーの中から任意に選択して用いることができる。

【0025】

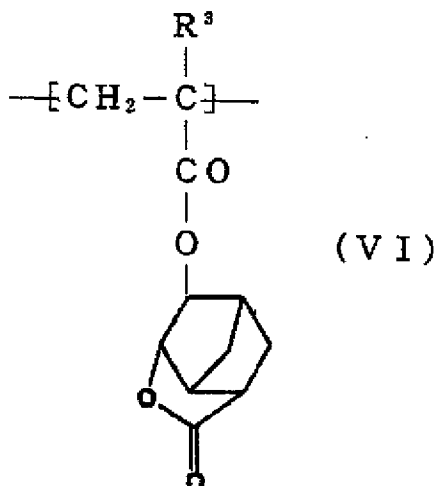
上記の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位を含む線状ポリマーの中で特に好適なのは、（d₁）一般式

【化9】



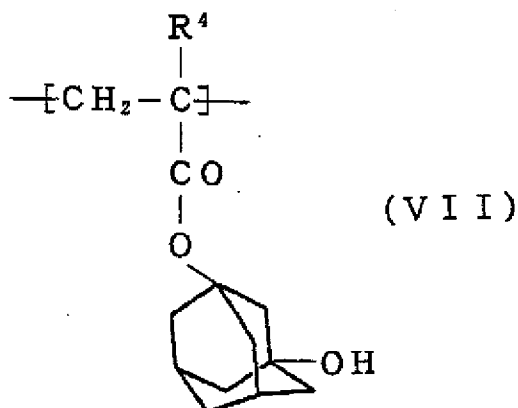
（式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は低級アルキル基である）
 で表わされる構成単位10～60モル%、好ましくは20～40モル%、（d₂）一般式

【化 1 0】



(式中の R^3 は水素原子又はメチル基である)
 で表わされる構成単位 30～80 モル%、好ましくは 20～50 モル%、及び (d₃) 一般式

【化 1 1】



(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基である)
 で表わされる構成単位 10～50 モル%、好ましくは 20～40 モル%からなる線状共重合体を挙げることができる。

上記一般式 (V) 中の R^2 としては、炭素数 1～5 の低級アルキル基、特にメチル基やエチル基が工業的な面から好ましい。

【0026】

この (D) 成分の線状ポリマーは、質量平均分子量 5000～20000 の範囲のものが好ましい。

この (D) 成分は、(A) 成分 100 質量部当たり 10～100 質量部の割合で配合される。

【0027】

次に、本発明の反射防止膜形成用組成物には、上記した (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分、場合により配合される (D) 成分に加えて、さらにその分散性及び塗膜均一性を付与するために慣用のイオン性又は非イオン性界面活性剤を含有させることができる。

【0028】

これらの界面活性剤は、固体分合計量 100 質量部当たり 0.05～1.0 質量部の割合で添加される。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、シリコンウエーハのような基材上に慣用のスピンコーティング法を用いて簡単に塗布することができ、所望厚さの反射防止膜を形成させることができる。これまでのレジストプロセスにおいては、蒸着により基材上に酸化膜を形成し、その上にレジスト膜を施すことが必要であったことを考えれば、非常に簡便化されていることが分る。

【0030】

この反射防止膜を形成するには、基材上に回転塗布し、乾燥後、溶剤の沸点以下、例えば100～120℃において、60～120秒間、次いで200～250℃において、60～120秒間加熱する多段階加熱法を用いるのがよい。このようにして、厚さ40～200nmの反射防止膜を形成したのち、常法によりこの上にレジスト膜を100～300nmの厚さで設けてレジスト材料を製造する。この場合、基材上に先ず200～600nmの厚さに有機膜を設け、その有機膜とレジスト膜の中間層として、上記の反射防止膜を形成させることにより、三層レジスト材料とすることもできる。

【0031】

このような反射防止膜形成用組成物に用いられる(A)成分のラダー型シリコン共重合体は、反射防止膜形成用組成物の基材樹脂成分として好適であり、特に該組成物のArFレーザーすなわち波長193nmの光に対する光学パラメーター(k値)を目的とする0.002～0.95に調整する上で重要な成分であり、そのような調整に有効である。また、該共重合体におけるシリコン含有率が高く、O₂プラズマ耐性が高く好ましい。

該ラダー型シリコン共重合体は公知の方法、例えば特許第2567984号公報の製造例1に記載の方法で合成できる。

【0032】

また、(A)成分のラダー型シリコン共重合体の中で、(ヒドロキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位及びアルキルシルセスキオキサン単位の組合せを含む共重合体は文献未載の新規化合物である。本発明の反射防止膜形成用組成物に用いるには、(ヒドロキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位とアルキルシルセスキオキサン単位との含有割合がモル比で10:90ないし90:10のものが好ましく、特に質量平均分子量が1500～30000、好ましくは3000～20000で、分散度が1.0～5.0、好ましくは1.2～3.0の範囲にあるものが好適である。

【発明の効果】

【0033】

本発明によると、慣用のレジストコーターを用いたスピンコーティング法により、簡単に塗布することができ、保存安定性、酸素プラズマエッチング耐性がよく、優れたプロファイル形状のマスクパターンを与えることができ、しかも有機溶剤に分散よく溶解させた溶液に調製しているため、放射線を吸収する発色団の導入が容易で、反射防止能力の調整が可能な反射防止膜形成用組成物及びそれに用いられるラダー型シリコン共重合体が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

次に、実施例により本発明を実施するための最良の形態をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によりなんら限定されるものではない。

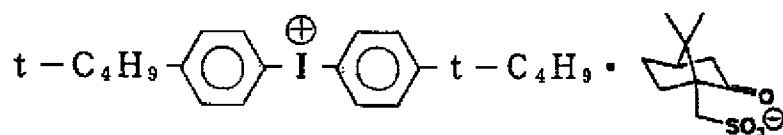
なお、各実施例においては、酸発生剤(B)成分、架橋剤(C)成分及び線状ポリマー(D)成分として以下に示す化合物を用いた。

【0035】

(1) 酸発生剤；

(B) 成分

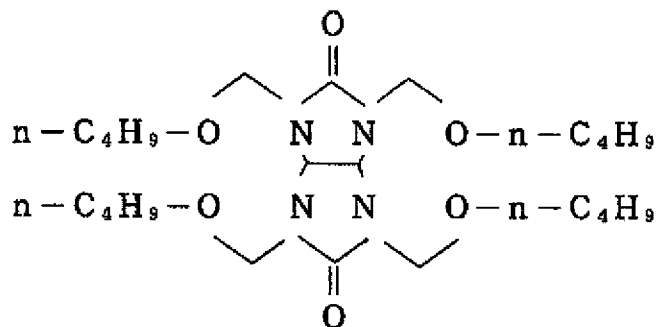
【化 1 2】



(2) 架橋剤；

(C₁) 成分

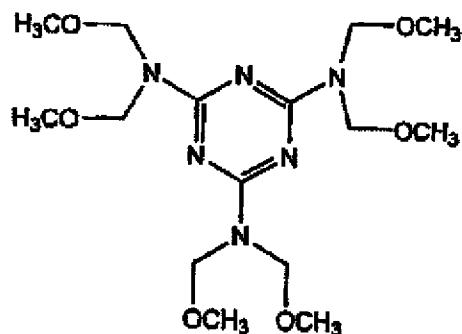
【化 1 3】



又は

(C₂) 成分

【化 1 4】



(3) 線状ポリマー；

(D) 成分

2-エチル-2-アダマンチルアクリレート単位、一般式(VI)におけるR³が水素原子である単位及び3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート単位をそれぞれ30モル%、40モル%及び30モル%含むアクリレートタイプポリマー

質量平均分子量10000

【0036】

なお、各実施例における光学パラメーター(k値：消衰係数)は以下の方法により測定した数値である。

すなわち、試料を8インチシリコンウエーハ上に塗布して膜厚50nmの塗膜を形成させ、スペクトロスコーピックエリプソメトリー(J. A. WOOLLAM社製、「VUV-VASE」)により測定し、同社製の解析ソフトウェア(WVASE32)により解析した。

【0037】

参考例1

かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた500ml三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム1.00モル(84.0g)と水400mlを投入し、次いで滴下漏斗からp-メトキシベンジルトリクロロシラン0.36モル(92.0g)とフェニルト

10

20

30

40

50

リクロロシラン 0.14 モル (29.6 g) とをジエチルエーテル 100 ml に溶かして得た溶液を 2 時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1 時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物から反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、この抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去し、加水分解生成物を回収した。

このようにして得た加水分解生成物に 10 質量% - 水酸化カリウム水溶液 0.33 g を加え、200℃で 2 時間加熱することにより、p - メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル% とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル% からなる共重合体 A₁ (64.4 g) を製造した。共重合体 A₁ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.70 ppm (-CH₂-)、3.50 ppm (-OCH₃)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環) 10

IR (cm⁻¹) : ν = 1178 (-OCH₃)、1244, 1039 (-SiO-)

質量平均分子量 (Mw) : 7500、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0038】

次に、この共重合体 A₁ をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.4 モル (80.0 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n - ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル% とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル% からなる共重合体 A₂ (39.0 g) を製造した。共重合体 A₂ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。 20

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.70 ppm (-CH₂-)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環)、8.90 ppm (-OH)

IR (cm⁻¹) : ν = 3300 (-OH)、1244, 1047 (-SiO-)

質量平均分子量 (Mw) : 7000、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0039】

参考例 2

参考例 1 で製造した共重合体 A₁ をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.250 モル (50.0 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n - ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 36 モル% と p - メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 36 モル% とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル% からなる共重合体 A₃ (40.3 g) を製造した。共重合体 A₂ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。 30

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.70 ppm (-CH₂-)、3.50 ppm (-OCH₃)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環)、8.90 ppm (-OH) 40

IR (cm⁻¹) : ν = 3300 (-OH)、1178 (-OCH₃)、1244, 1047 (-SiO-)

質量平均分子量 (Mw) : 7000、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0040】

参考例 3

参考例 1 で製造した共重合体 A₁ をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.347 モル (69.4 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n - ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p - 50

ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 50 モル%と p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 22 モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル%からなる共重合体 A₄ (39.8 g) を製造した。共重合体 A₄ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.70 ppm (—CH₂—)、3.50 ppm (—OCH₃)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環)、8.90 ppm (—OH)。

IR (cm⁻¹) : ν = 3300 (—OH)、1178 (—OCH₃)、1244, 1047 (—SiO—)

質量平均分子量 (Mw) : 7000、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0041】

参考例 4

かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた 500 ml 三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム 1.00 モル (84.0 g) と水 400 ml を投入し、次いで滴下漏斗から p-メトキシベンジルトリクロロシラン 0.36 モル (92.0 g) と n-プロピルトリクロロシラン 0.14 モル (24.9 g) とをジエチルエーテル 100 ml に溶かして得た溶液を 2 時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1 時間加熱還流した。反応終了後、反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去した。

このようにして得た加水分解生成物に 10 質量%—水酸化カリウム水溶液 0.33 g を加え、200℃で 2 時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル%と n-プロピルシルセスキオキサン単位 28 モル%からなる共重合体 A₅ (60.6 g) を製造した。共重合体 A₅ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 1.00~2.00 ppm (—n-Propyl)、2.70 ppm (—CH₂—)、3.50 ppm (—OCH₃)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環)

IR (cm⁻¹) : ν = 1178 (—OCH₃)、1244, 1039 (—SiO—)

質量平均分子量 (Mw) : 7500、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0042】

次に、この共重合体 A₅ をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.4 モル (80.0 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル%と n-プロピルシルセスキオキサン単位 28 モル%からなる共重合体 A₆ (36.6 g) を製造した。共重合体 A₆ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 1.00~2.00 ppm (—n-Propyl)、2.70 ppm (—CH₂—)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環)、8.90 ppm (—OH)

IR (cm⁻¹) : ν = 3300 (—OH)、1244, 1047 (—SiO—)

質量平均分子量 (Mw) : 7000、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0043】

参考例 5

かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた 500 ml 三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム 1.00 モル (84.0 g) と水 400 ml を投入し、次いで滴下漏斗から p-メトキシベンジルトリクロロシラン 0.32 モル (81.8 g) とフェニルトリクロロシラン 0.18 モル (38.1 g) とをジエチルエーテル 100 ml に溶かして得た溶液を 2 時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1 時間加熱還流した。反応終

10

20

30

40

50

了後、反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去した。

このようにして得た加水分解生成物に10質量%-水酸化カリウム水溶液0.33gを加え、200℃で2時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位64モル%とフェニルシルセスキオキサン単位36モル%からなる共重合体A₇(62.9g)を製造した。共重合体A₇のプロトンNMR、赤外吸収スペクトル、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ = 2.70 ppm(-CH₂-)、3.50 ppm(-OCH₃)、6.00~7.50 ppm(ベンゼン環)

IR(cm⁻¹): ν = 1178(-OCH₃)、1244、1039(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7500、分散度(Mw/Mn): 1.8

【0044】

次に、この共重合体A₇をアセトニトリル150mlに溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード0.4モル(80.0g)を加え、還流下で24時間かきまぜたのち、水50mlを加え、さらに12時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンとn-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位64モル%とフェニルシルセスキオキサン単位36モル%からなる共重合体A₈(38.4g)を製造した。共重合体A₈のプロトンNMR、赤外吸収スペクトル、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ = 2.70 ppm(-CH₂-)、6.00~7.50 ppm(ベンゼン環)、8.90 ppm(-OH)

IR(cm⁻¹): ν = 3300(-OH)、1244、1047(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7000、分散度(Mw/Mn): 1.8

【実施例1】

【0045】

ラダー型シリコン共重合体すなわち(A)成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位72モル%とフェニルシルセスキオキサン単位28モル%からなる参考例1の共重合体A₂(質量平均分子量7000)を用い、この(A)成分83質量部と上記酸発生剤として(B)成分3質量部と架橋剤として(C₁)成分5質量部とを加え、さらに(D)成分として上記アクリレートタイプポリマー17質量部を加えて得た混合物を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル300質量部に溶解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。

次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段階の加熱処理を行うことにより、厚さ55nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター(k値)は0.67であった。

このようにして異なった厚さの塗膜を形成させ、厚さに対する反射率を測定し、グラフとして図1に示す。

この図から分るように、k値が0.67の場合、使用膜厚範囲40~150nmにおいて安定な低反射率を示す。

【実施例2】

【0046】

(A)成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位36モル%とp-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位36モル%とフェニルシルセスキオキサン単位28モル%からなる参考例2の共重合体A₃(質量平均分子量7000)を用い、この(A)成分100質量部と酸発生剤として前記(B)成分3質量部と架橋剤として前記(C₁)成分5質量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合物(質量比40/60)300質量部に溶

10

20

30

40

50

解することにより反射防止膜形成用組成物を調製した。

次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段階で加熱処理を行うことにより、厚さ約50nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター（k値）は0.67であった。

【実施例3】

【0047】

（A）成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位50モル%とp-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位22モル%とフェニルシルセスキオキサン単位28モル%からなる参考例3の共重合体A₄（質量平均分子量7000）を用い、この（A）成分100質量部と酸発生剤として前記（B）成分3質量部と架橋剤として前記（C₁）成分5質量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート300質量部に溶解することにより反射防止膜形成用組成物を調製した。

この組成物を、実施例1と同様にしてシリコンウエーハ上に塗布し、100℃で90秒間加熱後、230℃で90秒間加熱することにより、厚さ70nmの反射防止膜を形成させた。この反射防止膜の光学パラメーター（k値）は0.90であった。

【実施例4】

【0048】

加熱処理を250℃で90秒間の1段階での加熱処理に変えた以外は、実施例3と全く同様にして厚さ70nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター（k値）は0.90であった。

【実施例5】

【0049】

（A）成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位72モル%とn-プロピルシルセスキオキサン単位28モル%からなる参考例4の共重合体A₆（質量平均分子量7000）を用い、この（A）成分83質量部と酸発生剤として前記（B）成分3質量部と架橋剤として前記（C₁）成分5質量部とを加え、さらに線状ポリマーとして前記（D）成分17質量部を加えて得た混合物を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル300質量部に溶解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段階で加熱処理を行うことにより、厚さ55nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター（k値）は0.55であった。

【実施例6】

【0050】

（A）成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位64モル%とフェニルシルセスキオキサン単位36モル%からなる参考例5の共重合体A₈（質量平均分子量7000）を用い、この（A）成分83質量部と酸発生剤として前記（B）成分3質量部と架橋剤として前記（C₂）成分5質量部とを加え、さらに線状ポリマーとして前記（D）成分17質量部を加えて得た混合物を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル300質量部に溶解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段階で加熱処理を行うことにより、厚さ75nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター（k値）は0.49であった。

【0051】

比較例

反射防止膜形成用組成物として、市販のテトラアルコキシシランとメチルトリアルコキシシランの共加水分解物と縮合物の混合物を主体とする塗布液（東京応化工業社製、商品名「OCD T-7 MLO2」）を用い、これをSOG専用コーターによりシリコンウ

10

20

30

40

50

エーハ上に塗布し、80℃で90秒、次に150℃で90秒、最後に250℃で90秒の条件下、3段階で加熱処理することにより、厚さ50nmの反射防止膜を形成させた。

上記の塗布液は溶液の乾燥に伴い、即座に粉状の析出物を生じ、これがコーティングノズル、コーターカップ、ウエーハなどのコンタミネーションとなるため、慣用のレジストコーターでは、塗布不可能であった。

【0052】

応用例

前記した各実施例及び比較例における反射防止膜形成用組成物について、以下の方法により保存安定性、レジストコーターによる塗布可能性及び酸素プラズマエッチング耐性を試験し、その結果を表1に示した。

10

【0053】

(1) 保存安定性(膜厚の変化)；

所定の組成物を室温下(20℃)又は冷凍下(-20℃)で45日間保存したものを準備し、それぞれ8インチシリコンウエーハ上に同じ塗布条件で回転塗布し、乾燥して塗膜を形成させたときのそれぞれの膜厚を測定し、冷凍保存試料に対する室温保存試料の膜厚の差が5%以内の場合を○、それよりも大きい場合を×とした。

【0054】

(2) 保存安定性(粒子の発生)；

また、(1)の室温保存の試料について、粒径0.22μm以上の粒子の発生数をパーティクルカウンター[リオン(Rion)社製、製品名「パーティクルセンサーKS-41」]で測定し、300個以下の場合を○、それを超える場合を×として評価した。

20

【0055】

(3) レジストコーター塗布可能性；

レジストコーターで塗布可能なためには、エッジリンス工程及びオートディスペンス工程で粒子の発生がないことが必要である。したがって、エッジリンス液として用いられるプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び乳酸エチルに対して溶解させ、粒子の発生の有無を観察し、発生がない場合を○、発生した場合を×と評価した。

【0056】

(4) 酸素プラズマエッチング耐性(エッチングレート)；

試料を以下の条件でエッチングし、そのエッチングレートを求めた。この数値が小さいほど酸素プラズマエッチング耐性が良好である。

エッチング装置；GP-12(東京応化工業社製、酸素プラズマエッチング装置)

エッチングガス；O₂/N₂(60/40sccm)

圧力；0.4Pa

出力；1600W

バイアスパワー；150W

ステージ温度；-10℃

【0057】

30

【表 1】

例	物 性			
	保存安定性		レジスト コーターの 使用可否	酸素プラズ マエッチング 耐性 (nm/s)
	膜厚の変化	粒子の発生		
実施例	1	○	○	0.15
	2	○	○	0.15
	3	○	○	0.15
	4	○	○	0.15
	5	○	○	0.14
	6	○	○	0.13
比較例	×	×	×	0.063

10

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、保存安定性がよく、しかも放射線を吸収する発色団を導入することにより、その反射防止能力の調整が可能であり、有機溶剤に可溶なので慣用のスピンコーティング法により簡単に塗布することができるので、半導体デバイスの製造用として好適である。

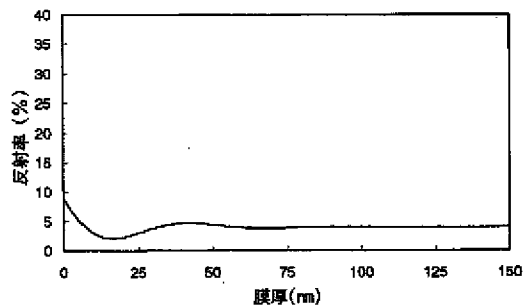
【図面の簡単な説明】

20

【0059】

【図 1】 光学パラメーター（k 値）0.67 の本発明組成物についての膜厚と反射率との関係を示すグラフ。

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成15年12月16日(2003.12.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リソグラフィ工程により半導体デバイスを製造する場合に用いるレジスト材料において、下地基材とレジスト膜との中間に設けるための反射防止膜形成用組成物及びそれに用いられるラダー型シリコン共重合体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子の微細化が進むとともに、その製造に用いられるリソグラフィ工程についてよりいっそうの微細化が求められるようになってきている。そして、一般に半導体製造に際しては、シリコンウエーハ、シリコン酸化膜、層間絶縁膜などの基材の上に、リソグラフィ技術を用いてレジストパターンを形成し、これをマスクとして基材をエッチングすることが行われているが、微細化のためにはレジストについて、微細なパターンを解像しつつ、しかも高い精度でのレジストパターン線幅の制御の実現が必要とされる。

【0003】

ところで、このことを実現しようとするれば、パターン形成の際にレジストに照射される放射線における、レジスト膜と下地基材との境界で起こる反射が重大な意味をもってくる。すなわち、レジスト膜と下地基材間で放射線の反射が起ると、レジスト中での放射線強度が変化する結果、レジストパターンの線幅が変動し、正確なパターンが得られなくなる。

【0004】

このような障害を抑制するために、レジストと下地基材との間に反射防止膜や保護膜などの被膜を設けることが行われているが、これらの被膜を構成する材料のエッチング速度は、レジストのそれと近似しているため、レジストパターンを転写するときに障害となる上に、これらの被膜を除去する際にレジストパターンの膜減りや形状が劣化するなどのトラブルを生じ、基材の加工精度を低下させるという欠点を伴う。

【0005】

また、十分なエッチング耐性を確保するためにレジスト膜の膜厚を大きくすることも行われているが、この膜厚をあまり大きくすると、レジストパターンの線幅とレジスト膜の厚さとのアスペクト比が高くなり、現像工程においてレジストパターン特にアイソレートパターンのパターン倒れや、露光工程におけるレジストの解像力低下を生じるという欠点がある。

【0006】

そのほか、レジスト膜と被膜すなわち下層有機層との間に、中間層を設ける三層レジストプロセスも行われており、この中間層については、その上で再現性のよいレジストパターンを良好な形態で形成させうること、プラズマエッチングに対して高い耐性を有するとともに、下層有機層との間に高いプラズマエッチング選択性を有していること、アルカリ現像液に対し耐性を有することなどの特性が要求されることから、この要求を満たすため、これまでもいくつかの材料が提案されている。

【0007】

例えば、無機系又は有機系シラン化合物の加水分解物及び／又は縮合物からなる中間層を設けることが提案されているが(特許文献1参照)、この中間層は、シラン化合物を含む塗布液を用いる関係上、成膜の際には、慣用のスピンコーティング法を用いることがで

きず、専用のコータートラックを用いなければならない上に、縮合反応の際に生じる副生成物を除去するために、300℃以上という高温での焼成を必要とし、また放射線に対する発色団を安定に導入することができないため、反射防止能力の付与がむずかしいなどの欠点を有している。

【0008】

また、誘電体層上に、周期表ⅢⅠa、Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa、ⅦⅠa、ⅦⅡ、Ⅰb、Ⅱb、ⅢⅢb、Ⅳb又はⅤb族の中から選ばれた無機元素を含む有機反射防止ハードマスクも提案されているが（特許文献2参照）、このものも放射線に対する発色団の安定な導入ができないため、ケースバイケースにおいて必要な反射防止能力の調整ができないという欠点がある。

【0009】

【特許文献1】特開2002-40668号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献2】特開2001-53068号公報（特許請求の範囲等）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、有機溶剤に可溶で慣用のスピンコーティング法により簡単に塗布することができ、保存安定性がよく、しかも放射線を吸収する発色団を導入することにより、その反射防止能力の調整が可能な反射防止膜形成用組成物及びそれに用いられるラダー型シリコン共重合体を提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、レジスト膜と下地基材の間に設けることにより効率よく反射防止を行う中間層、いわゆる三層レジストプロセスのハードマスク材料について種々研究を重ねた結果、特定の組成をもつラダー型シリコン共重合体と酸発生剤と架橋剤を含む組成物が有機溶剤に可溶で、慣用のスピンコーティング法により簡単に塗布することができ、かつ放射線を吸収する発色団の導入が容易で、適当に調整された反射防止能力をもつ安定な反射防止膜を形成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0012】

すなわち、本発明は、(A) (a₁) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位10～90モル%、(a₂) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位0～50モル%及び(a₃) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位10～90モル%からなるラダー型シリコン共重合体、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び(C) 架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつArFレーザーに対する光学パラメーター(k値)が0.002～0.95の範囲の反射防止膜を形成しうることを特徴とする反射防止膜形成用組成物を提供するものである。

また、本発明は、そのような反射防止膜形成用組成物に用いられる(ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及びアルキルシルセスキオキサン単位を含む新規なラダー型シリコン共重合体を提供するものである。

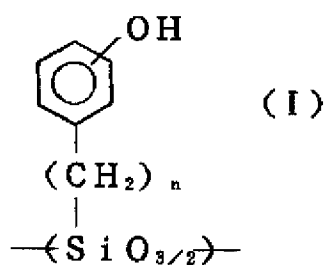
【0013】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、(A) ラダー型シリコン共重合体と、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤と(C) 架橋剤とを必須成分として含有するものである。

【0014】

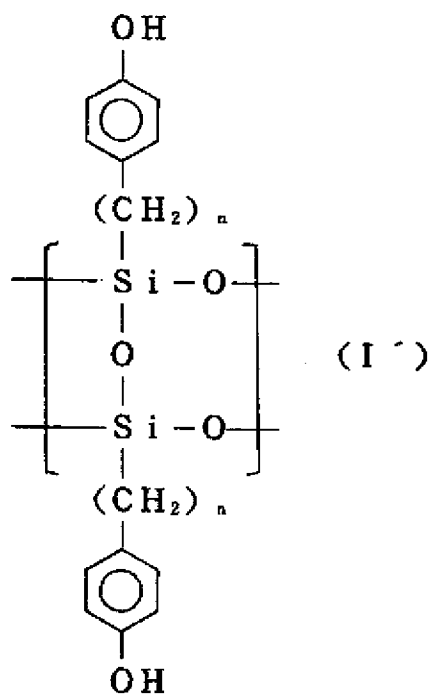
そして、(A) 成分のラダー型シリコン共重合体としては、(a₁) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち、一般式

【化 1】



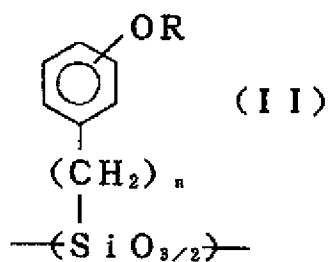
又は

【化 2】

(式中の n は 1 ~ 3 の整数である)

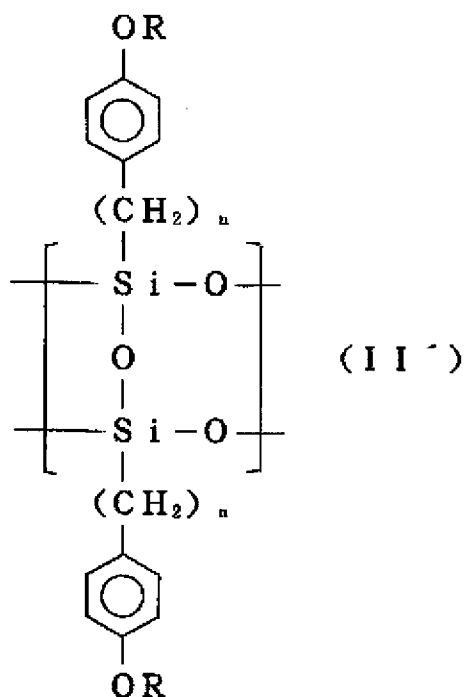
で表わされる構成単位 10 ~ 90 モル%と、(a₂) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち一般式

【化 3】



又は

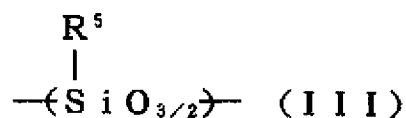
【化 4】



(式中の R は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は枝分れ状低級アルキル基、n は 1 ～ 3 の整数である)

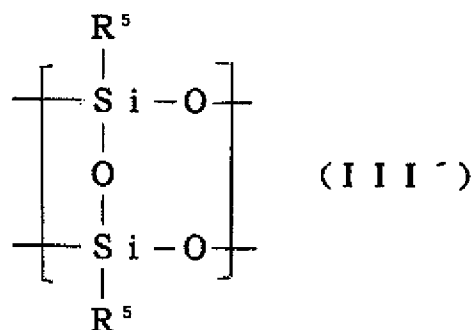
で表わされる構成単位 0 ～ 50 モル%と、(a₃) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位、すなわち式

【化 5】



又は

【化 6】



(式中の R⁵ は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状又は炭素数 2 ～ 20 の枝分かれ状又は炭素数 5 ～ 20 の脂環状又は単環又は多環式アルキル基又はフェニル基である)

で表わされる構成単位 10 ～ 90 モル%からなるラダー型シリコーン共重合体を用いることが必要である。上記一般式 (I I) 又は (I I') 中の R としては、メチル基が最も好ましい。この一般式 (I I I) 又は (I I I') 中の R⁵ としては、炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基、炭素数 5 ～ 6 のシクロアルキル基又はフェニル基が光学パラメーター (k 値

を調整しやすいので好ましい。また、上記一般式 (I) と (II) における $-OH$ 基と $-OR$ 基は、 o 位、 m 位及び p 位のいずれの位置に結合していてもよいが、工業的には p 位に結合しているのが好ましい。また、 (a_1) 、 (a_2) 及び (a_3) 単位は、通常上記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表わされたり、 (I') 、 (II') 、 (III') と表わされたりする。

このラダー型シリコン共重合体は、質量平均分子量（ポリスチレン換算）が 1500～30000 の範囲にあるものが好ましく、3000～20000 の範囲にあるものが最も好ましい。分子量の分散度は 1.0～5.0 の範囲であることが好ましく、1.2～3.0 であることが最も好ましい。

【0015】

次に、(B) 成分の熱又は光により酸を発生する酸発生剤は、通常化学増幅型レジスト組成物の成分として用いられている物質であり、本発明においては、これらの中から任意に選択して用いることができるが、特にオニウム塩、ジアゾメタン系化合物が好ましい。

【0016】

このような酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩や、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなどのジアゾメタン系化合物を挙げることができる。これらの中で特に好ましいのは、分解点 250℃以下のオニウム塩例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムの 7,7-ジメチル-ビシクロ-[2,2,1]-ヘプタン-2-オン-1-スルホン酸塩などである。

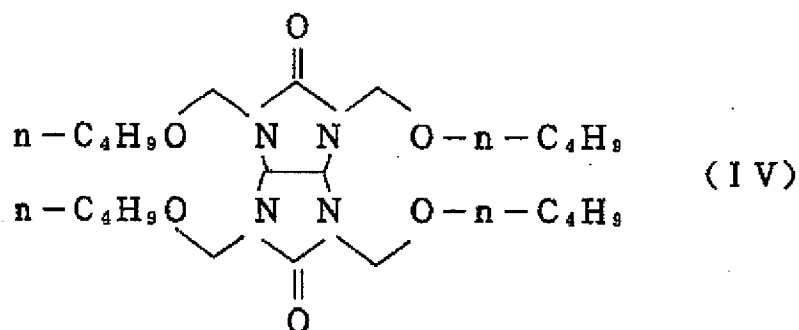
【0017】

この(B)成分の酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。その含有量は、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.5～20質量部、好ましくは1～10質量部の範囲で選ばれる。この酸発生剤が0.5質量部未満では反射防止膜を形成しにくくなるし、20質量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

【0018】

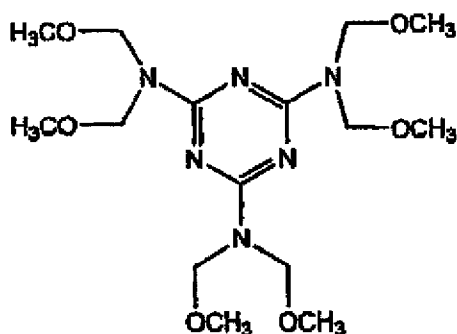
また、(C)成分の架橋剤は、本発明組成物を加熱又は焼成したときに(A)成分を架橋してハードマスク材として適切な被膜を形成しうるものであればよく、特に制限はないが、2個以上の反応性基をもつ化合物、例えばジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、トリアクリルホルマール、グリオキサールや多価アルコールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルや、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのアミノ基の少なくとも2個がメチロール基又は低級アルコキシメチル基で置換されたものが好ましい。その中でも、特に式

【化 7】



で表わされる 2, 4, 6, 8 - テトラ - n - ブトキシメチル - ビシクロ [1. 0. 1] - 2, 4, 6, 8 - テトラアザオクタン - 3, 7 - ジオンや、式

【化 8】



で表わされるヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。

これらの架橋剤は、(A) 100 質量部当たり 1 ~ 10 質量部の範囲内で用いるのがよい。

【0019】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、上記の (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を有機溶剤に溶解して得られる溶液であるが、この際用いる有機溶剤としては、これら 3 成分の必要量を溶解しうるものの中から任意に選ぶことができるが、焼成条件を考慮すると沸点 150℃ 以上のものが好ましい。この溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチルなどのエステル類が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また 2 種以上混合して用いてもよい。

この有機溶剤は、固形分全質量に基づき 1 ~ 20 倍量、好ましくは 2 ~ 10 倍量の割合で使用される。

【0020】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、ArF レーザーすなわち波長 193 nm の光に対する光学パラメーター (k 値) が 0.002 ~ 0.95、好ましくは 0.1 ~ 0.7、さらに好ましくは 0.15 ~ 0.4 の範囲内にある反射防止膜が形成されるように調整されることが必要である。この調整は、例えば (A) 成分中の (a₂) 成分の含有割合を増減することによって行うことができる。このような範囲に調整することにより、反射防止膜の厚さを 40 ~ 200 nm にしたときに低く安定な反射率を示す。

【0021】

次に、本発明の反射防止膜形成用組成物には、上記の（A）成分、（B）成分及び（C）成分に加え、必要に応じさらに（D）成分として線状ポリマーを含有させることができる。

【0022】

そして、本発明組成物において、（D）成分として用いる線状ポリマーは、少なくとも水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位を構成単位として含むポリマー、すなわち水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルのホモポリマー又は水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと他の共重合可能なモノマーとのコポリマーであるのが好ましい。

【0023】

このように水酸基を含むポリマーを（D）成分として用いることにより、この水酸基が架橋助剤として高分子量化を助長し、レジスト溶剤や現像液に対する安定性が著しく向上するという効果が奏される。この効果は、特に側鎖としてアダマンチル基のような脂肪族多環式基を有する水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを用いたときに増大する。

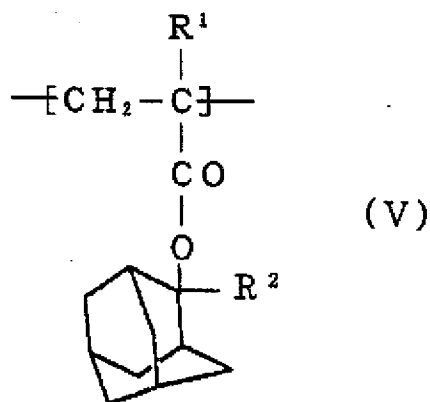
【0024】

この線状ポリマーが水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルのコポリマーの場合、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと共重合させるモノマー成分としては特に制限はなく、従来A r Fレジストに用いられている公知のモノマーの中から任意に選択して用いることができる。

【0025】

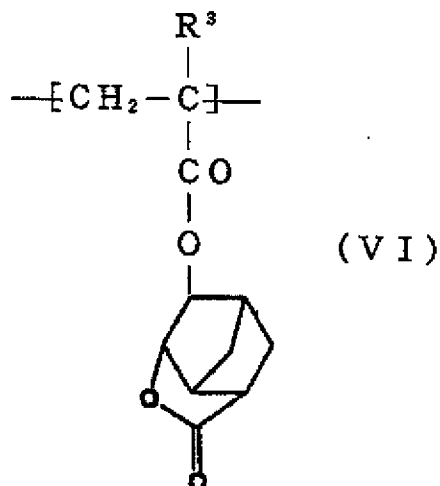
上記の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位を含む線状ポリマーの中で特に好適なのは、（d₁）一般式

【化9】



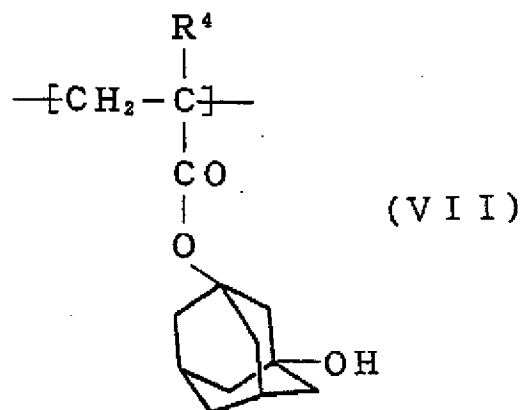
（式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は低級アルキル基である）
で表わされる構成単位10～60モル%、好ましくは20～40モル%、（d₂）一般式

【化 1 0】



(式中の R^3 は水素原子又はメチル基である)
 で表わされる構成単位 30～80 モル%、好ましくは 20～50 モル%、及び (d₃) 一般式

【化 1 1】



(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基である)
 で表わされる構成単位 10～50 モル%、好ましくは 20～40 モル%からなる線状共重合体を挙げることができる。

上記一般式 (V) 中の R^2 としては、炭素数 1～5 の低級アルキル基、特にメチル基やエチル基が工業的な面から好ましい。

【0026】

この (D) 成分の線状ポリマーは、質量平均分子量 5000～20000 の範囲のものが好ましい。

この (D) 成分は、(A) 成分 100 質量部当り 10～100 質量部の割合で配合される。

【0027】

次に、本発明の反射防止膜形成用組成物には、上記した (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分、場合により配合される (D) 成分に加えて、さらにその分散性及び塗膜均一性を付与するために慣用のイオン性又は非イオン性界面活性剤を含有させることができる。

【0028】

これらの界面活性剤は、固体分合計量 100 質量部当り 0.05～1.0 質量部の割合で添加される。

【0029】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、シリコンウエーハのような基材上に慣用のスピニング法を用いて簡単に塗布することができ、所望厚さの反射防止膜を形成させることができる。これまでのレジストプロセスにおいては、蒸着により基材上に酸化膜を形成し、その上にレジスト膜を施すことが必要であったことを考えれば、非常に簡便化されていることが分る。

【0030】

この反射防止膜を形成するには、基材上に回転塗布し、乾燥後、溶剤の沸点以下、例えば100～120℃において、60～120秒間、次いで200～250℃において、60～120秒間加熱する多段階加熱法を用いるのがよい。このようにして、厚さ40～200nmの反射防止膜を形成したのち、常法によりこの上にレジスト膜を100～300nmの厚さで設けてレジスト材料を製造する。この場合、基材上に先ず200～600nmの厚さに有機膜を設け、その有機膜とレジスト膜の中間層として、上記の反射防止膜を形成させることにより、三層レジスト材料とすることもできる。

【0031】

このような反射防止膜形成用組成物に用いられる(A)成分のラダー型シリコン共重合体は、反射防止膜形成用組成物の基材樹脂成分、特に該組成物のArFレーザーすなわち波長193nmの光に対する光学パラメーター(k値)を0.002～0.95に調整する場合の成分として重要であり、そのような調整を効果的に行うことができる。また、該共重合体におけるシリコン含有率が高く、O₂プラズマ耐性が高く好ましい。

該ラダー型シリコン共重合体はそれ自体公知の方法、例えば特許第2567984号公報の製造例1に記載の方法で合成できる。

【0032】

また、(A)成分のラダー型シリコン共重合体の中で、(ヒドロキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位及びアルキルシルセスキオキサン単位の組合せを含む共重合体は文献未載の新規化合物である。本発明の反射防止膜形成用組成物に用いるには、(ヒドロキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位とアルキルシルセスキオキサン単位との含有割合はモル比で10:90ないし90:10の範囲のものが好ましく、またその中でも質量平均分子量が1500～30000、特に3000～20000で、分散度が1.0～5.0、特に1.2～3.0の範囲にあるものが好ましい。

【発明の効果】

【0033】

本発明によると、慣用のレジストコーターを用いたスピニング法により、簡単に塗布することができ、保存安定性、酸素プラズマエッチング耐性がよく、優れたプロファイル形状のマスクパターンを与えることができ、しかも有機溶剤に分散よく溶解させた溶液に調製しているため、放射線を吸収する発色団の導入が容易で、反射防止能力の調整が可能な反射防止膜形成用組成物及びそれに用いられるラダー型シリコン共重合体が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

次に、実施例により本発明を実施するための最良の形態をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によりなら限定されるものではない。

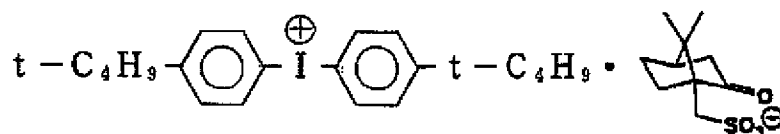
なお、各実施例においては、酸発生剤(B)成分、架橋剤(C)成分及び線状ポリマー(D)成分として以下に示す化合物を用いた。

【0035】

(1) 酸発生剤；

(B) 成分

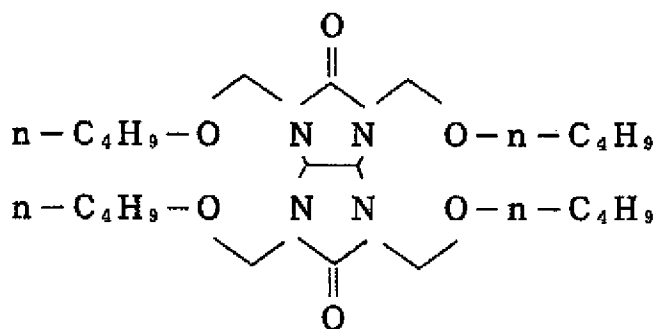
【化 1 2】



(2) 架橋剤；

(C₁) 成分

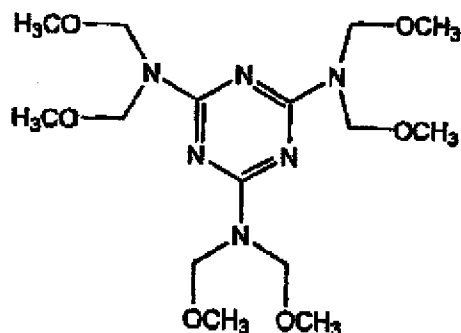
【化 1 3】



又は

(C₂) 成分

【化 1 4】



(3) 線状ポリマー；

(D) 成分

2-エチル-2-アダマンチルアクリレート単位、一般式(VI)におけるR³が水素原子である単位及び3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート単位をそれぞれ30モル%、40モル%及び30モル%含むアクリレートタイプポリマー

質量平均分子量10000

【0036】

なお、各実施例における光学パラメーター(k値：消衰係数)は以下の方法により測定した数値である。

すなわち、試料を8インチシリコンウエーハ上に塗布して膜厚50nmの塗膜を形成させ、スペクトロスコーピックエリプソメトリー(J. A. WOOLLAM社製、「VUV-VASE」)により測定し、同社製の解析ソフトウェア(WVASE32)により解析した。

【0037】

参考例1

かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた500ml三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム1.00モル(84.0g)と水400mlを投入し、次いで滴下漏斗からp-メトキシベンジルトリクロロシラン0.36モル(92.0g)とフェニルト

リクロロシラン 0.14 モル (29.6 g) とをジエチルエーテル 100 ml に溶かして得た溶液を 2 時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1 時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物から反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、この抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去し、加水分解生成物を回収した。

このようにして得た加水分解生成物に 10 質量% 水酸化カリウム水溶液 0.33 g を加え、200℃ で 2 時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル% とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル% からなる共重合体 A₁ (6.4.4 g) を製造した。共重合体 A₁ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.70 ppm (—CH₂—)、3.50 ppm (—OCH₃)、6.00 ~ 7.50 ppm (ベンゼン環)

IR (cm⁻¹) : ν = 1178 (—OCH₃)、1244、1039 (—SiO—)

質量平均分子量 (Mw) : 7500、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0038】

次に、この共重合体 A₁ をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.4 モル (80.0 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル% とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル% からなる共重合体 A₂ (39.0 g) を製造した。共重合体 A₂ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.70 ppm (—CH₂—)、6.00 ~ 7.50 ppm (ベンゼン環)、8.90 ppm (—OH)

IR (cm⁻¹) : ν = 3300 (—OH)、1244、1047 (—SiO—)

質量平均分子量 (Mw) : 7000、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0039】

参考例 2

参考例 1 で製造した共重合体 A₁ をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.250 モル (50.0 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 36 モル% と p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 36 モル% とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル% からなる共重合体 A₃ (40.3 g) を製造した。共重合体 A₂ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.70 ppm (—CH₂—)、3.50 ppm (—OCH₃)、6.00 ~ 7.50 ppm (ベンゼン環)、8.90 ppm (—OH)

IR (cm⁻¹) : ν = 3300 (—OH)、1178 (—OCH₃)、1244、1047 (—SiO—)

質量平均分子量 (Mw) : 7000、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0040】

参考例 3

参考例 1 で製造した共重合体 A₁ をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.347 モル (69.4 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-

ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 50 モル%と p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 22 モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル%からなる共重合体 A₄ (39.8 g) を製造した。共重合体 A₄ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 2.70 ppm (—CH₂—)、3.50 ppm (—OCH₃)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環)、8.90 ppm (—OH)

IR (cm⁻¹) : ν = 3300 (—OH)、1178 (—OCH₃)、1244, 1047 (—SiO—)

質量平均分子量 (Mw) : 7000、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【実施例 1】

【0041】

かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた 500 ml 三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム 1.00 モル (84.0 g) と水 400 ml を投入し、次いで滴下漏斗から p-メトキシベンジルトリクロロシラン 0.36 モル (92.0 g) と n-プロピルトリクロロシラン 0.14 モル (24.9 g) とをジエチルエーテル 100 ml に溶かして得た溶液を 2 時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1 時間加熱還流した。反応終了後、反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去した。

このようにして得た加水分解生成物に 10 質量%—水酸化カリウム水溶液 0.33 g を加え、200℃で 2 時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル%と n-プロピルシルセスキオキサン単位 28 モル%からなる共重合体 A₅ (60.6 g) を製造した。共重合体 A₅ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 1.00~2.00 ppm (—n-Propyl)、2.70 ppm (—CH₂—)、3.50 ppm (—OCH₃)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環)

IR (cm⁻¹) : ν = 1178 (—OCH₃)、1244, 1039 (—SiO—)

質量平均分子量 (Mw) : 7500、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0042】

次に、この共重合体 A₅ をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.4 モル (80.0 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル%と n-プロピルシルセスキオキサン単位 28 モル%からなる共重合体 A₆ (36.6 g) を製造した。共重合体 A₆ のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : δ = 1.00~2.00 ppm (—n-Propyl)、2.70 ppm (—CH₂—)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環)、8.90 ppm (—OH)

IR (cm⁻¹) : ν = 3300 (—OH)、1244, 1047 (—SiO—)

質量平均分子量 (Mw) : 7000、分散度 (Mw/Mn) : 1.8

【0043】

参考例 4

かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた 500 ml 三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム 1.00 モル (84.0 g) と水 400 ml を投入し、次いで滴下漏斗から p-メトキシベンジルトリクロロシラン 0.32 モル (81.8 g) とフェニルトリクロロシラン 0.18 モル (38.1 g) とをジエチルエーテル 100 ml に溶かして得た溶液を 2 時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1 時間加熱還流した。反応終

了後、反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去した。

このようにして得た加水分解生成物に10質量%-水酸化カリウム水溶液0.33gを加え、200℃で2時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位64モル%とフェニルシルセスキオキサン単位36モル%からなる共重合体A₇(62.9g)を製造した。共重合体A₇のプロトンNMR、赤外吸収スペクトル、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ = 2.70 ppm(-CH₂-)、3.50 ppm(-OCH₃)、6.00~7.50 ppm(ベンゼン環)

IR(cm⁻¹): ν = 1178(-OCH₃)、1244、1039(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7500、分散度(Mw/Mn): 1.8

【0044】

次に、この共重合体A₇をアセトニトリル150mlに溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード0.4モル(80.0g)を加え、還流下で24時間かきまぜたのち、水50mlを加え、さらに12時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンとn-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位64モル%とフェニルシルセスキオキサン単位36モル%からなる共重合体A₈(38.4g)を製造した。共重合体A₈のプロトンNMR、赤外吸収スペクトル、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)の分析結果を以下に示す。

¹H-NMR(DMSO-d₆): δ = 2.70 ppm(-CH₂-)、6.00~7.50 ppm(ベンゼン環)、8.90 ppm(-OH)

IR(cm⁻¹): ν = 3300(-OH)、1244、1047(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7000、分散度(Mw/Mn): 1.8

【実施例2】

【0045】

ラダー型シリコン共重合体すなわち(A)成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位72モル%とフェニルシルセスキオキサン単位28モル%からなる参考例1の共重合体A₂(質量平均分子量7000)を用い、この(A)成分83質量部と上記酸発生剤として(B)成分3質量部と架橋剤として(C₁)成分5質量部とを加え、さらに(D)成分として上記アクリレートタイプポリマー17質量部を加えて得た混合物を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル300質量部に溶解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。

次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段階の加熱処理を行うことにより、厚さ55nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター(k値)は0.67であった。

このようにして異なった厚さの塗膜を形成させ、厚さに対する反射率を測定し、グラフとして図1に示す。

この図から分るように、k値が0.67の場合、使用膜厚範囲40~150nmにおいて安定な低反射率を示す。

【実施例3】

【0046】

(A)成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位36モル%とp-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位36モル%とフェニルシルセスキオキサン単位28モル%からなる参考例2の共重合体A₃(質量平均分子量7000)を用い、この(A)成分100質量部と酸発生剤として前記(B)成分3質量部と架橋剤として前記(C₁)成分5質量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合物(質量比40/60)300質量部に溶

解することにより反射防止膜形成用組成物を調製した。

次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段階で加熱処理を行うことにより、厚さ約50nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター（k値）は0.67であった。

【実施例4】

【0047】

（A）成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位50モル%とp-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位22モル%とフェニルシルセスキオキサン単位28モル%からなる参考例3の共重合体A₄（質量平均分子量7000）を用い、この（A）成分100質量部と酸発生剤として前記（B）成分3質量部と架橋剤として前記（C₁）成分5質量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート300質量部に溶解することにより反射防止膜形成用組成物を調製した。

この組成物を、実施例2と同様にしてシリコンウエーハ上に塗布し、100℃で90秒間加熱後、230℃で90秒間加熱することにより、厚さ70nmの反射防止膜を形成させた。この反射防止膜の光学パラメーター（k値）は0.90であった。

【実施例5】

【0048】

加熱処理を250℃で90秒間の1段階での加熱処理に変えた以外は、実施例4と全く同様にして厚さ70nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター（k値）は0.90であった。

【実施例6】

【0049】

（A）成分として、実施例1で得た共重合体A₆83質量部と酸発生剤として前記（B）成分3質量部と架橋剤として前記（C₁）成分5質量部とを加え、さらに線状ポリマーとして前記（D）成分17質量部を加えて得た混合物を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル300質量部に溶解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段階で加熱処理を行うことにより、厚さ55nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター（k値）は0.55であった。

【実施例7】

【0050】

（A）成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位64モル%とフェニルシルセスキオキサン単位36モル%からなる参考例4の共重合体A₈（質量平均分子量7000）を用い、この（A）成分83質量部と酸発生剤として前記（B）成分3質量部と架橋剤として前記（C₂）成分5質量部とを加え、さらに線状ポリマーとして前記（D）成分17質量部を加えて得た混合物を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル300質量部に溶解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段階で加熱処理を行うことにより、厚さ75nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター（k値）は0.49であった。

【0051】

比較例

反射防止膜形成用組成物として、市販のテトラアルコキシシランとメチルトリアルコキシシランの共加水分解物と縮合物の混合物を主体とする塗布液（東京応化工業社製、商品名「OCD T-7 ML02」）を用い、これをSOG専用コーターによりシリコンウエーハ上に塗布し、80℃で90秒、次に150℃で90秒、最後に250℃で90秒の条件下、3段階で加熱処理することにより、厚さ50nmの反射防止膜を形成させた。

上記の塗布液は溶液の乾燥に伴い、即座に粉状の析出物を生じ、これがコーティングノズル、コーターカップ、ウエーハなどのコンタミネーションとなるため、慣用のレジストコーターでは、塗布不可能であった。

【0052】

応用例

前記した各実施例及び比較例における反射防止膜形成用組成物について、以下の方法により保存安定性、レジストコーターによる塗布可能性及び酸素プラズマエッチング耐性を試験し、その結果を表1に示した。

【0053】

(1) 保存安定性（膜厚の変化）；

所定の組成物を室温下（20℃）又は冷凍下（-20℃）で45日間保存したものを準備し、それぞれ8インチシリコンウエーハ上に同じ塗布条件で回転塗布し、乾燥して塗膜を形成させたときのそれぞれの膜厚を測定し、冷凍保存試料に対する室温保存試料の膜厚の差が5%以内の場合を○、それよりも大きい場合を×とした。

【0054】

(2) 保存安定性（粒子の発生）；

また、(1)の室温保存の試料について、粒径0.22μm以上の粒子の発生数をパーティクルカウンター〔リオン(Rion)社製、製品名「パーティクルセンサーKS-41」〕で測定し、300個以下の場合を○、それを超える場合を×として評価した。

【0055】

(3) レジストコーター塗布可能性；

レジストコーターで塗布可能なためには、エッジリンス工程及びオートディスペンス工程で粒子の発生がないことが必要である。したがって、エッジリンス液として用いられるプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び乳酸エチルに対して溶解させ、粒子の発生の有無を観察し、発生がない場合を○、発生した場合を×と評価した。

【0056】

(4) 酸素プラズマエッチング耐性（エッチングレート）；

試料を以下の条件でエッチングし、そのエッチングレートを求めた。この数値が小さいほど酸素プラズマエッチング耐性が良好である。

エッチング装置；GP-12（東京応化工業社製、酸素プラズマエッチング装置）

エッチングガス；O₂/N₂（60/40sccm）

圧力；0.4Pa

出力；1600W

バイアスパワー；150W

ステージ温度；-10℃

【0057】

【表1】

例	物 性				
	保存安定性		レジスト コーターの 使用可否	酸素プラズ マエッチン グ耐性 (nm/s)	
	膜厚の変化	粒子の発生			
実施例	2	○	○	○	0.15
	3	○	○	○	0.15
	4	○	○	○	0.15
	5	○	○	○	0.15
	6	○	○	○	0.14
	7	○	○	○	0.13
比較例	×	×	×	×	0.063

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、保存安定性がよく、しかも放射線を吸収する発色団を導入することにより、その反射防止能力の調整が可能であり、有機溶剤に可溶なので慣用のスピンコーティング法により簡単に塗布することができるので、半導体デバイスの製造用として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】光学パラメーター（ k 値）0.67の本発明組成物についての膜厚と反射率との関係を示すグラフ。

フロントページの続き

(72)発明者 川名 大助

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 田村 弘毅

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 和史

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC08 AD01 AD03 CB14 CB33 CB41 CB45 CB55

CB56 CC03 CC17 DA34 FA29

5F046 PA07